

50

Int. Cl. 2:

C 08 F 132-04

10. BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES PATENTAMT



DT 2444681 A1

11

Offenlegungsschrift 24 44 681

12

Aktenzeichen: P 24 44 681.9

13

Anmeldetag: 18. 9. 74

14

Offenlegungstag: 27. 3. 75

15

Unionspriorität:

16 17 18

19. 9. 73 Japan 105680-73

19

Bezeichnung: Verfahren zur Polymerisation von Norbornen-Derivaten

20

Anmelder: Japan Synthetic Rubber Co., Ltd., Tokio

21

Vertreter: Beetz sen., R., Dipl.-Ing.; Lamprecht, K., Dipl.-Ing.; Beetz jun., R., Dr.-Ing.; Pat.-Anwälte, 8000 München

22

Erfinder: Ikeda, Hiroharu; Matsumoto, Shuichi; Makino, Kenya; Yokohama; Sekine, Kazuo, Tokio; Hirayanagi, Shigetoshi, Yokohama (Japan)

Recherchenantrag gem. § 28a PatG ist gestellt

Es erfolgt ein Ergänzungsdruk der fehlenden Patent-
onsprüche Nr. 9-12, Seite 36 a vom 26.3.75

DT 2444681 A1

Patentanwälte
Dipl.-Ing. R. BEETZ sen.
Dipl.-Ing. K. LAMPRECHT
Dr.-Ing. R. BEETZ Jr.
8 München 22, Steinendorfstr. 18

2444681

81-23.208P

18. 9. 1974

JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO., LTD., T o k i o (Japan)

Verfahren zur Polymerisation von Norbornen-Derivaten

Die Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Polymerisation von Norbornen-Derivaten, insbesondere auf ein Verfahren zur Herstellung von Polymeren aus Norbornen-Derivaten mit Ester-, Nitril-, Amid-, Imid- oder Carbonsäureanhydrid-Gruppen und/oder Halogenen als polaren Substituenten, wobei sich die genannten Substituenten der Norbornen-Derivate insbesondere in 2- und/oder 3-Position befinden; das Verfahren verwendet einen Katalysator mit extrem hoher Aktivität.

Verfahren zur ringöffnenden Polymerisation cyclo-olefinischer Kohlenwasserstoffe ohne polare Gruppen sind bereits sehr genau untersucht worden, wobei sich

81-(A424-03)-SFBk

509813/1032

das industrielle Interesse besonders auf Cyclopenten-Polymeren als Polypentenamere richtete.

Auf der anderen Seite wurde die Polymerisation von Cycloolefinen mit polaren Substituenten wie Ester- oder Nitrilgruppen im Hinblick auf Herstellungsverfahren für neue Hochpolymeren aufmerksam verfolgt; aufgrund von Schwierigkeiten wie etwa der durch die polaren Substituenten bedingten Inaktivierung des Katalysators o. dgl. erwiesen sich jedoch nur einige wenige Verfahren als erfolgreich. Typisch ist ein Verfahren, bei dem die Cycloolefine der Polymerisation in einem Alkohol oder in Emulsion in Wasser in Gegenwart einer Verbindung eines Edelmetalles wie etwa Ru, Ir oder Os unterworfen werden (vgl. FR-PS 1 556 215 und 1 594 934). Der bei dem genannten Verfahren verwendete Edelmetallkatalysator ist jedoch teuer und besitzt keine für eine praktische Anwendung ausreichende Aktivität. Als Verfahren mit einem weniger teuren Katalysator wurde lediglich ein Prozeß angegeben, bei dem ein sogenannter Ziegler-Katalysator aus einer W-, Mo- oder Ta-Verbindung und einer Organo-metallverbindung eines Metalls der Gruppen IA, IIA, IIB oder IIIA des Periodensystems Verwendung findet (vgl. DT-OS 2 231 995). In der genannten DT-OS ist beschrieben, daß dem Katalysatorsystem Peroxide, Hydroperoxyde oder Alkohole als organische Sauerstoffverbindungen zugesetzt werden können, jedoch sind keinerlei Angaben über die Wirksamkeit des Zusatzes der organischen Sauerstoffverbindung enthalten.

Alle diese Katalysatoren zeigen jedoch keine ausreichende Aktivität, um eine erfolgreiche Verwendung für Polymerisationen im kommerziellen Maßstab zu ermög-

lichen und liefern nur unbefriedigende Ergebnisse, insbesondere, wenn die Polymerisation in einem Kohlenwasserstoff als Lösungsmittel durchgeführt wird. Es bestand entsprechend ein dringlicher Bedarf für die Entwicklung eines Katalysators mit höherer Aktivität.

Von den Erfindern waren ausgedehnte Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt worden, einen Katalysator mit so hoher Aktivität zu entwickeln, daß mit ihm die ringöffnende Polymerisation von Norbornen-Derivaten ermöglicht wurde. Bei diesen Untersuchungen wurde festgestellt, daß beim zusätzlichen Einbringen einer Verbindung mit einer Carbonylgruppe wie etwa eines Ketons oder Aldehyds in einen aus einer W-, Mo-, Re- oder Ta-Verbindung und einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppe IA, IIA, IIB oder IIIA des Periodensystems zusammengesetzten Katalysator dessen Aktivität weitaus größer wird als bei herkömmlichen Katalysatorsystemen und sogar in einem Kohlenwasserstofflösungsmittel wie etwa Toluol zufriedenstellende Aktivität aufweist.

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen neuen Katalysator zur Polymerisation von Norbornen-Derivaten anzugeben. Dabei soll ein Katalysator angegeben werden, der einen niedrigeren Preis und weitaus höhere Aktivität als herkömmliche Katalysatoren besitzt und der sogar auch in einem Kohlenwasserstoff-Lösungsmittel zufriedenstellende Aktivität besitzt. Ferner soll ein Polymerisationsverfahren für Norbornen-Derivate unter Verwendung des genannten Katalysators angegeben werden.

Die Erfindung wird im folgenden näher erläutert.

Erfindungsgemäß wird ein Verfahren zur Herstellung

von Polymeren aus Norbornen-Derivaten angegeben, bei dem mindestens ein Norbornen-Derivat mit mindestens einer polaren Gruppe oder ein Gemisch des genannten Norbornen-Derivats und mindestens einem Cycloolefin mit einem Katalysator zusammengebracht wird; die polare Substituentengruppe des Norbornen-Derivats wird dabei unter den Estergruppen, Nitrilgruppen, Amidgruppen, Imidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen und Halogenen ausgewählt, der Katalysator besteht aus (A) mindestens einer Verbindung, die unter den W-, Mo-, Re- und Ta-Verbindungen ausgewählt ist, (B) aus mindestens einer Verbindung, die unter den organometallischen Verbindungen der Metalle der Gruppen IA, IIA, IIB und IIIA des Deming-Perioden-Systems ausgewählt ist, sowie (C) mindestens einer Verbindung mit einer Carbonylgruppe.

Im folgenden werden genauere konstruktive Hinweise zur Erfindung gegeben.

Der erfindungsgemäße Katalysator wird aus (A) mindestens einer unter den W-, Mo-, Re- und Ta-Verbindungen ausgewählten Verbindung, (B) mindestens einer organometallischen Verbindung der Metalle der Gruppen IA, IIA, IIB und IIIA des Deming-Perioden-Systems sowie (C) mindestens einer Verbindung mit einer Carbonylgruppe hergestellt.

W-, Mo-, Re- und Ta-Verbindungen, die sich als Komponente (A) eignen, sind Halogenide, Oxyhalogenide, Alkoxyhalogenide, Alkoxide, Carboxylate, Acetylacetone, Oxyacetylacetone, Carbonylkomplexe, Acetonitrilkomplexe, Hydridkomplexe sowie Derivate und Kombinationen davon. Alternativ können Gemische von zwei oder mehr Verbindungen verwendet werden, die die genannten Verbindungen durch

Reaktion zu bilden vermögen. Diese Verbindungen können mit einem geeigneten Komplexbildner wie etwa PPh_3 oder $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$ komplexiert sein. Zu den Beispielen für diese Verbindungen gehören WCl_6 , WCl_5 , WCl_4 , WBr_6 , WF_6 , WJ_6 , MoCl_5 , MoCl_4 , MoCl_3 , ReCl_5 , WOCl_4 , MoOCl_3 , ReOCl_3 , ReOBr_3 , W(OPh)_6 , $\text{WCl}_2(\text{OPh})_4$, $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2\text{Cl}_3$, $\text{Mo}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$, $\text{MoO}_2(\text{acac})_2$, W(OCOR)_3 , W(CO)_6 , Mo(CO)_6 , $\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{ReOBr}_3 \cdot \text{PPh}_3$, $\text{WCl}_5 \cdot \text{PPh}_3$, $\text{WCl}_6 \cdot \text{C}_5\text{H}_5\text{N}$, $\text{W(CO)}_5 \cdot \text{PPh}_3$, $\text{W(CO)}_3(\text{CH}_3\text{CN})_3$, TaCl_5 sowie TaBr_5 , wobei Ph einen Phenylrest, acac Acetylacetonat und R eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten.

Als Komponente (A) werden W- und Mo-Verbindungen, insbesondere Halogenide und Alkoxyhalogenide von W und Mo im Hinblick auf ihre Polymerisationsaktivität und praktische Anwendbarkeit bevorzugt.

Als Komponente (B) eignen sich Verbindungen der Elemente der Gruppen IA, IIA, IIB und IIIA des Periodensystems, die mindestens eine Element-Kohlenstoff-Bindung besitzen. Zu den Beispielen für derartige Verbindungen gehören $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{Na}$, $\text{C}_5\text{H}_5\text{Na}$, CH_3MgJ , $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$, CH_3MgBr , $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{MgCl}$, $t\text{-C}_4\text{H}_9\text{MgCl}$, $\text{CH}_2=\text{CH-CH}_2\text{-MgCl}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Zn}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{Cd}$, $\text{CaZn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$, $(\text{CH}_3)_3\text{B}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$, $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_3\text{B}$, $(\text{CH}_3)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al-O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlCl}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{AlCl}_2$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlH}$, $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_2\text{AlH}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{AlOC}_2\text{H}_5$, $(\text{iso-C}_4\text{H}_9)_3\text{Al}$, $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{Al}_2\text{Cl}_3$, $(n\text{-C}_6\text{H}_{13})_3\text{Al}$, $(n\text{-C}_8\text{H}_{17})_3\text{Al}$ sowie Gemische aus zwei oder mehreren der genannten Verbindungen. Alternativ dazu können auch Gemische von zwei oder mehreren Verbindungen, die zur Bildung der genannten Verbindungen durch Reaktion in der Lage sind, Verwendung finden.

Als Komponenten (B) werden organometallische Ver-

bindungen von Al, Mg und Zn, insbesondere die des Al, bevorzugt.

Als Verbindungen mit einer Carbonylgruppe (Komponente (C)) eignen sich Ketone und Aldehyde. Zu den Beispielen für Ketone gehören Monoketone wie etwa Aceton, Methyläthylketon, Acetophenon und Benzophenon; Diketone wie etwa Diacetyl, Acetylacetone und Acetonylacetone, ungesättigte Ketone wie Methylvinylketon und Hexen-1-on-5 sowie cyclische Ketone wie Cyclohexanon; zu den Beispielen für Aldehyde gehören aliphatische und aromatische Aldehyde wie etwa Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butylaldehyd, sec-Butylaldehyd, tert-Butylaldehyd und Benzaldehyd sowie ungesättigte Aldehyde wie Acrolein und Cinnamaldehyd.

Die Herstellungsweise des Katalysators ist zwar erfundungsgemäß nicht irgendwie beschränkt, die Komponente (B) wird jedoch vorzugsweise zu einem Reaktionsgemisch aus der Komponente (A) mit der Komponente (C) zugesetzt. Außerdem kann die Herstellung des Katalysators sowohl in Gegenwart als auch in Abwesenheit des Monomeren durchgeführt werden.

Bei der Herstellung des erfundungsgemäßen Katalysators sind die Mengenverhältnisse der Katalysatorkomponenten von Bedeutung. Der Mengenanteil an Komponente (C) liegt vorzugsweise um 0,01 - 40 Mol, noch günstiger bei 0,1 - 20 Mol pro Mol Komponente (A); der Mengenanteil an Komponente (B) liegt vorzugsweise bei etwa 1 - 10 Mol, noch günstiger bei 1,5 - 5 Mol pro Mol Komponente (A).

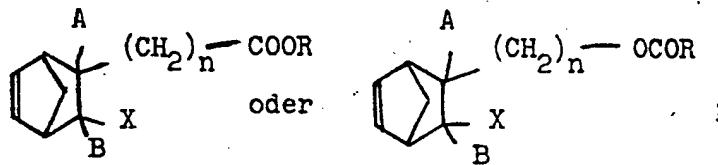
Die Katalysatormenge, ausgedrückt als Komponente (A),

liegt vorzugsweise bei 0,02 - 100 mMol, noch günstiger bei nicht mehr als 10 mMol pro Mol Monomer.

Erfindungsgemäß als Monomere verwendete Norbornen-Derivate sind solche, die mindestens einen polaren Substituenten besitzen, der unter den Estergruppen, Nitrilgruppen, Amidgruppen, Imidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen und Halogenen ausgewählt ist. Besonders geeignete Monomere sind folgende:

(1) Ester:

Verbindungen der allgemeinen Formel



darin bedeuten:

R eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 20 C-Atomen;

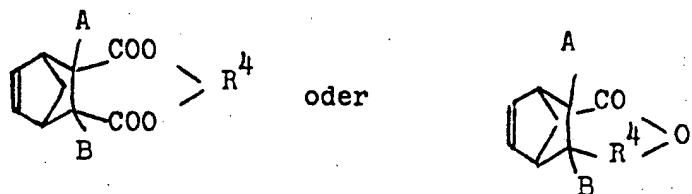
n eine ganze Zahl von 0 - 10;

X H, $-(CH_2)_m COOR^1$, $-(CH_2)_m OCOR^1$, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen, $-(CH_2)_m CN$, $-(CH_2)_m CONR^2R^3$ oder ein Halogen, wobei R^1 eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 20 C-Atomen, R^2 und R^3 unabhängig H oder eine ungesättigte oder gesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen bedeuten und m eine ganze Zahl von 0 - 10 darstellt;

A und B sind unabhängig H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen.

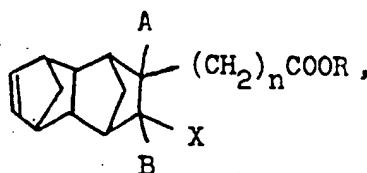
Zu den Beispielen für die genannten Verbindungen gehören Methyl-5-norbornen-2-carboxylat, Äthyl-5-norbornen-2-carboxylat, Butyl-5-norbornen-2-carboxylat, Octyl-5-norbornen-2-carboxylat, Lauryl-5-norbornen-2-carboxylat, Oleyl-5-norbornen-2-carboxylat, Phenyl-5-norbornen-2-carboxylat, Methyl-2-methyl-5-norbornen-2-carboxylat, Äthyl-3-methyl-5-norbornen-2-carboxylat, Äthyl-3,3-dimethyl-5-norbornen-2-carboxylat, Cyclohexyl-5-norbornen-2-carboxylat, Allyl-5-norbornen-2-carboxylat, Dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat, Allyläthyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat, 5-Norbornen-2-yl-acetat, 2-Methyl-5-norbornen-2-yl-acetat, 5-Norbornen-2-yl-propionat o. dgl.

Alternativ können auch tricyclische Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet werden, worin A und B dieselbe Bedeutung haben wie zuvor definiert und R⁴ eine Alkylengruppe mit 1 - 10 C-Atomen darstellt,

sowie tetracyclische Verbindungen der allgemeinen Formel

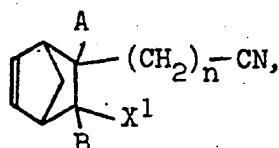


509813/1032

worin A, B, R, X und n dieselbe Bedeutung haben wie zuvor definiert. Ein Beispiel für eine derartige Verbindung ist Methyl-1,4,5,8-dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin-2-carboxylat ( COOCH₃).

(2) Nitrile:

Verbindungen der allgemeinen Formel

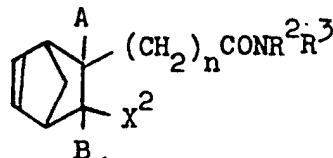


worin A, B und n dieselbe Bedeutung haben wie zuvor definiert und X^1 H, $-(\text{CH}_2)_m\text{CN}$, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen oder etwa $-(\text{CH}_2)_m\text{CONR}^2\text{R}^3$ bedeutet, worin R^2 , R^3 und n ebenfalls dieselbe Bedeutung besitzen wie zuvor definiert.

Beispiele für die genannten Verbindungen sind etwa 5-Norbornen-2-nitril, 2-Methyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Methyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Phenyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Äthyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Butyl-5-norbornen-2-nitril, 2,3-Dimethyl-5-norbornen-2-nitril, 3,3-Dimethyl-5-norbornen-2-nitril, 5-Norbornen-2,3-dinitril sowie 2-Methyl-5-norbornen-2,3-dinitril.

(3) Amide:

Verbindungen der allgemeinen Formel

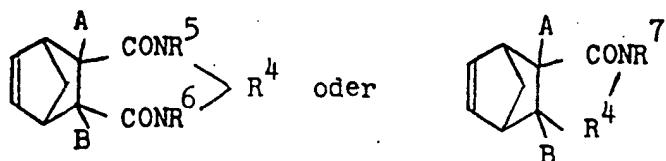


509813/1032

in der A, B und n dieselbe Bedeutung besitzen wie zuvor definiert, R² und R³ unabhängig H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen darstellen und X² H, -(CH₂)_mCONR²R³, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen oder Halogen bedeutet, wobei m, R² und R³ ebenfalls die zuvor definierte Bedeutung haben.

Beispiele für solche Verbindungen sind etwa 5-Norbornen-2-carbonsäureamid, N-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Dimethyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Diäthyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N-Phenyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Dicyclohexyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Dimethyl-2-methyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Diäthyl-3-phenyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäurediamid und N,N,N',N'-Tetramethyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäurediamid.

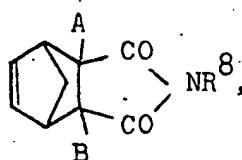
Alternativ dazu können auch tricyclische Verbindungen der allgemeinen Formel



verwendet werden; darin besitzen A, B und R⁴ dieselbe Bedeutung wie zuvor definiert, R⁵, R⁶ und R⁷ stellen unabhängig H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen dar. Beispiele für diese Verbindungen sind 4,7-Dimethyl-4,7-diazatricyclo[8.2.1.0^{2,9}]tridec-11-en-3,8-dion, 4-Methyl-4-azatricyclo[6.2.1.0^{2,7}]undec-9-en-3-on o.dgl.

(4) Imide:

Verbindungen der allgemeinen Formel

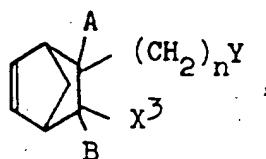


worin A und B dieselbe Bedeutung besitzen wie zuvor definiert und R⁸ H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen darstellt.

Zu den Beispielen der genannten Verbindungen gehören 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Äthyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-n-Propyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Octyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Cyclohexyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Phenyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid und N-Hexyl-2-Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid.

(5) Halogenide:

Verbindungen der allgemeinen Formel



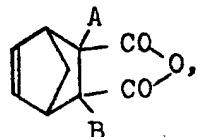
in der A, B und n dieselbe Bedeutung besitzen wie zuvor definiert, Y Halogen und X³ H_n-(CH₂)_mY¹ oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Ato-

men bedeutet, wobei m eine ganze Zahl von 0 - 10 darstellt und Y^1 ein Halogen ist.

Beispiele für die genannten Verbindungen sind etwa 5-Chlor-2-norbornen, 5-Methyl-5-chlor-2-norbornen, 6-Methyl-5-chlor-2-norbornen und 5-Brom-2-norbornen.

(6) Carbonsäureanhydride:

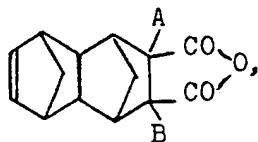
Verbindungen der allgemeinen Formel



in der A und B unabhängig H, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen oder $-(CH_2)_n Y^2$ bedeuten, worin Y^2 ein Halogen, eine Estergruppe, eine Nitrilgruppe oder eine Amidgruppe und n eine ganze Zahl von 0 - 10 bedeuten, und vorzugsweise H oder eine Kohlenwasserstoffgruppe sind.

Beispiele für die genannten Anhydride sind etwa 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Äthyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-n-Butyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-n-Octyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2,3-Dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Methyl-3-Äthyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Chlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2,3-Dichlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Methoxycarbonyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-(Methoxycarbonylmethyl)-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid o. dgl. sowie

tetracyclische Verbindungen der allgemeinen Formel
509813/1032



worin A und B mit derselben Bedeutung wie zuvor definiert verwendet werden können; Beispiele dafür sind etwa 1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin-2,3-dicarbonsäureanhydrid o. dgl. Außerdem können die genannten Verbindungen, bei denen mindestens eines der Wasserstoffatome, die sich an anderen Positionen als in 2- und 3-Position befinden, durch Halogen substituiert ist, verwendet werden. Beispiele dafür sind 1,4,5,6,7,7-Hexachlornorbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid o. dgl.

Zu den erfindungsgemäß als Comonomer verwendeten Cycloolefinen gehören verschiedene Verbindungen. Besonders bevorzugte Monomere sind Cyclobuten, Cyclopenten, Cycloocten, 1,5-cyclooctadien, 1,5,9-cyclododecatrien, Norbornen, 5-Methylnorbornen, 5-Phenylnorbornen, Dicyclopentadien, Dihydrodicyclopentadien und Norbornadien.

Die erfindungsgemäße Umsetzung kann in Gegenwart oder Abwesenheit eines Lösungsmittels vorgenommen werden. Zu den geeigneten Solventien gehören Kohlenwasserstoffe wie etwa Hexan, Heptan, Benzol und Toluol; halogenierte Kohlenwasserstoffe wie etwa Chloroform, 1,2-Dichloräthan und Chlorbenzol; Äther wie Diäthyläther, Dibutyläther, Diphenyläther und Tetrahydrofuran; Ester wie Äthylacetat und Methylpropionat sowie Mischungen daraus; einige Lösungsmittel können insoweit verwendet werden, als sie bei der erfindungsgemäßen Polymerisation die Katalysatorkomponenten nicht inaktivieren.

Zur praktischen Durchführung des erfindungsgemäßen

Verfahrens geeignete Temperaturen liegen im Bereich von - 30 bis + 200 °C, vorzugsweise von 0 bis + 150 °C.

Das Molekulargewicht des entsprechend der erfindungsgemäßen Polymerisation erhaltenen Polymeren oder Copolymeren kann durch Variation der Reaktionsbedingungen eingestellt werden, etwa durch Art und Konzentration des Katalysators, die Polymerisationstemperatur, die Art des Lösungsmittels, die Konzentration des Monomeren o. dgl.; vorzugsweise wird das Molekulargewicht durch Zusatz einer geeigneten Menge eines Kohlenwasserstoffs zum Reaktionssystem eingestellt, der im Molekül mindestens eine Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder -Dreifachbindung besitzt, wie etwa α -Olefine oder α, ω -Diolefine oder polare Allylverbindungen der allgemeinen Formel $\text{CH}_2=\text{CR}^I\text{CR}^{II}\text{R}^{III}\text{X}$ oder $(\text{CH}_2=\text{CR}^I\text{CR}^{II}\text{R}^{III})_n\text{Y}$, worin R^I , R^{II} und R^{III} unabhängig Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen bedeuten, wobei X ein Halogenatom ist, oder eine $-\text{OR}^a-$, $-\text{OCR}^b-$ oder $-\text{NR}^c\text{R}^d-$ Gruppe bedeuten, in denen R^a , R^b , R^c und R^d unabhängig Wasserstoff oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 20 C-Atomen, Y einen polybasischen Säurerest und n die Basizität der polybasischen Säure darstellen. Entsprechend diesem Verfahren kann das Molekulargewicht des Polymeren oder Copolymeren ohne wesentliche Veränderung der Ausbeute oder verschiedener anderer Eigenschaften wie etwa der Mikrostruktur des Polymeren oder Copolymeren o. dgl. eingestellt werden.

Die Konzentration des Monomeren ist über einen weiten Bereich variabel, liegt jedoch vorzugsweise bei mindestens 0,1 Gew.-%. Das erfindungsgemäße Verfahren kann entweder im homogenen oder heterogenen System sowie entweder absatzweise oder kontinuierlich durchgeführt werden. Der

beim erfindungsgemäßen Verfahren verwendete Katalysator ist gegenüber Sauerstoff und Luftfeuchtigkeit relativ unbeständig, so daß die Reaktion normalerweise in einer inerten Atmosphäre wie etwa Stickstoff, Helium oder Argon durchgeführt wird, wobei das Monomer und das Lösungsmittel wünschenswerterweise vor Verwendung entgast und getrocknet werden.

Das nach dem erfindungsgemäßen Verfahren erhaltene Polymer oder Copolymer kann aus seiner Lösung durch herkömmliche Verfahren einschließlich der Zugabe eines Nichtlösungsmittels gewonnen werden, beispielsweise eines niederen Alkohols wie etwa Äthanol oder Methanol.

Das Polymer oder Copolymer kann gegenüber der Einwirkung von Sauerstoff durch Zusatz eines bekannten Antioxidans wie etwa beispielsweise 2,6-Di-tert.-butyl-4-methylphenol, 2,2'-Dioxy-3,3'-di-tert.-butyl-5,5'-dimethyldiphenylmethan oder Phenyl- β -naphthylamin stabilisiert werden.

Die Eigenschaften der nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere oder Copolymeren variieren von im wesentlichen gummiartig bis harzartig in Abhängigkeit von der Art des Monomeren, der Art des Katalysators sowie den Reaktionsbedingungen und sind als thermoplastische Gieß- bzw. Formmaterialien, Plastik-Modifizierungsagentien, Gummi o. dgl. verwendbar.

Die Polymeren oder Copolymeren von Norbornen-Derivaten werden also durch Zusammenbringen von mindestens einem Norbornen-Derivat mit mindestens einer polaren Gruppe als Substituenten oder einem Gemisch des genannten Norbornen-Derivats und mindestens einem Cycloolefin mit

einem Katalysator hergestellt; die polare Substituenten-Gruppe des Norbornen-Derivats wird dabei unter den Estergruppen, Nitrilgruppen, Amidgruppen, Imidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen und Halogenen ausgewählt, der Katalysator setzt sich aus (A) mindestens einer Verbindung von W, Mo, Re oder Ta, (B) mindestens einer organometallischen Verbindung eines Metalls der Gruppe IA, IIIA, IIB oder IIIIA des Deming-Periodensystems sowie (C) mindestens einer Verbindung mit einer Carbonylgruppe zusammen.

Die Erfindung wird im folgenden unter Bezug auf Ausführungsbeispiele näher erläutert.

Beispiel 1

In eine mit Stickstoff gespülte 50-ml-Glasampulle wurden 20 ml Toluol (Lösungsmittel) und darauf 3,2 g Methyl-5-norbornen-2-carboxylat gegeben. Des weiteren wurden 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l enthaltenden Lösung von Aceton in Toluol und darauf 2 ml (0,02 mMol) einer Toluollösung mit 0,01 Mol/l Wolframhexachlorid in die Ampulle zugegeben und das entstehende Gemisch bei Raumtemperatur (25 °C) 10 min zur Reaktion gebracht. Anschließend wurde 1 ml (0,06 mMol) einer Toluollösung von 0,06 Mol/l Triäthylaluminium zugegeben und das Gemisch bei Raumtemperatur 15 min zur Reaktion gebracht. Im Anschluß daran wurde ein 4:1-Gemisch von Toluol und Methanol, das mit einem Antioxidans versetzt worden war, zur Beendigung der Reaktion zugesetzt. Das entstandene Polymer wurde in Methanol gefällt und unter verminderter Druck getrocknet. Die Menge des so erhaltenen Polymeren

betrug 2,58 g, die Ausbeute 81 %. Die Viskosität (intrinsic viscosity) $\eta_{sp/c}$ des Polymeren betrug 3,07, gemessen in Toluol bei 30°C.

Beispiel 2

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die 0,1 Mol/l-Lösung von Aceton in Toluol in einer Menge von 0,05 ml (0,005 mMol) verwendet wurde. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 angegeben.

Beispiel 3

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die 0,1 Mol/l-Lösung von Aceton in Toluol in einer Menge von 0,6 ml (0,06 mMol) ersetzt wurde. Die erhaltenen Resultate sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 4

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die 0,1 Mol/l-Lösung von Aceton in Toluol in einer Menge von 1,0 ml (0,1 mMol) ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 5

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Diacetyl in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 angeführt.

509813/1032

Beispiel 6

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Acetyl-aceton in Toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Acetonyl-aceton in Toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 8

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Benzophenon-toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 9

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Methylvinylketon in Toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 dargestellt.

Beispiel 10

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Cyclohexanon in Toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 11

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Benzaldehyd in Toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 12

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Acrolein in Toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 13

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von n-Butyraldehyd in Toluol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Beispiel 14

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß das Lösungsmittel Toluol durch 20 ml Monochlorbenzol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 15

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß das Lösungsmittel Toluol durch 20 ml n-Heptan ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 16

Das Verfahren von Beispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß das Lösungsmittel Toluol durch 20 ml Äthylacetat ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Beispiel 17

Zu einer wie in Beispiel 1 hergestellten 50-ml-Ampulle wurden 0,3 ml (0,06 mMol) einer 0,2 Mol/l-Lösung von Aceton und 0,8 ml (0,04 mMol) einer 0,05 Mol/l-Lösung von Wolframhexachlorid in Toluol zugegeben. Das Gemisch wurde geschüttelt, darauf wurden 2,5 g 5-Norbornen-2-nitril und 12,5 ml 1,2-Dichloräthan (Lösungsmittel) zugesetzt. Das System wurde 30 min bei 35 °C zur Reaktion gebracht. Anschließend wurden 0,2 ml (0,10 mMol) einer Toluollösung von Triisobutylaluminium (Konzentration

0,5 Mol/l) hinzugefügt, die Ampulle abgekapselt und das Gemisch in einem Thermostaten bei 50 °C zur Reaktion gebracht.

Nach der Reaktion wurde das Reaktionsgemisch mit einer großen Menge Methanol, das ein Antioxidationsmittel enthielt, behandelt und das ausgefällte Polymer 20 h im Vakuum bei 60 °C getrocknet. Die Menge des so erhaltenen Polymeren betrug 2,51 g, die Ausbeute 100 %. Das Polymer war in den meisten der üblichen organischen Lösungsmitteln unlöslich.

Beispiel 18

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Toluollösung von Aceton durch 0,6 ml (0,06 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von n-Butyraldehyd in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 19

Das Verfahren von Beispiel 18 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die 0,1 Mol/l-Lösung von n-Butyraldehyd in Toluol in einer Menge von 2,4 ml (0,24 mMol) verwendet wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 20

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,3 ml (0,06 mMol) einer 0,2 Mol/l-Lösung von Methylisopropylketon in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen

Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 21

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Acetonylaceton in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 22

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,6 ml (0,06 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Benzalaceton in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 23

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,3 ml (0,06 mMol) einer 0,2 Mol/l-Lösung von Cyclohexanon in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 24

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,6 ml

(0,06 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Diacetyl in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 25

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,3 ml (0,06 mMol) einer 0,2 Mol/l-Lösung von Cinnamaldehyd in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 26

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,6 ml (0,06 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Benzaldehyd in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 27

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,6 ml (0,06 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von o-Phthalaldehyd in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 28

Das Verfahren von Beispiel 17 wurde mit dem Unterschied

wiederholt, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,6 ml (0,06 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Acrolein in Toluol ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt.

Beispiel 29

Das Verfahren von Beispiel 18 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß die 0,1 Mol/l-Lösung von n-Butyraldehyd in Toluol in einer Menge von 1,6 ml (0,16 mMol) verwendet wurde und 0,4 ml (0,04 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von 1-Hexen in Toluol nach der Zugabe von 5-Norbornen-2-Nitril zugesetzt wurden. Die Menge des so erhaltenen Polymeren betrug 2,5 g, die Ausbeute 100 %. Das Polymer war in Aceton, Chloroform, Dimethylformamid und 1,2-Dichloräthan löslich; der Staudingerindex $[\eta]$ (intrinsic viscosity) betrug 0,70, gemessen in Chloroform bei 30 °C.

Beispiel 30

In eine wie in Beispiel 1 hergestellte 50-ml-Ampulle wurden 1 ml (0,1 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Aceton in Toluol und 0,5 ml (0,025 mMol) einer 0,05 Mol/l-Lösung von Wolframhexachlorid in Toluol eingebracht. Anschließend wurden 2 g N,N-Dimethyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid und 10 ml 1,2-Dichloräthan (Lösungsmittel) hinzugefügt und das entstandene Gemisch 15 min bei 25 °C stehen gelassen. Anschließend wurden 0,15 ml (0,075 mMol) einer 0,5 Mol/l-Lösung von Triäthylaluminium in Toluol hinzugefügt, die Ampulle verschlossen und das Gemisch 17 h unter Schütteln in einem Thermostaten bei 50 °C zur Reaktion gebracht. Nach der Umsetzung wurde das Gemisch mit einer

großen Menge Petroläther, der ein Antioxidationsmittel enthielt, behandelt; das ausgefällte Polymer wurde filtriert, mit Petroläther gewaschen und 20 h bei 50 °C im Vakuum getrocknet. Die Menge des so erhaltenen Polymeren betrug 0,68 g, die Ausbeute 34 %. Das Polymer war in den meisten der üblichen organischen Lösungsmittel löslich. Der Staudingerindex $[\eta]$ (intrinsic viscosity) des Polymeren betrug 0,85, gemessen in Chloroform bei 30 °C.

Vergleichsbeispiel 1

Zur Durchführung eines Vergleichs zwischen dem erfindungsgemäßen Katalysator und einem dem Stand der Technik entsprechenden herkömmlichen Katalysator wurde ein binärer Katalysator, der lediglich aus Wolframhexachlorid und Triäthylaluminium zusammengesetzt war, in folgender Weise getestet:

In eine mit Stickstoff gespülte 50-ml-Glasampulle wurden 20 ml Toluol (Lösungsmittel) und darauf 3,2 g Methyl-5-norbornen-2-carboxylat zugegeben. Darauf wurden 2 ml (0,02 mMol) einer 0,01 Mol/l-Lösung von Wolframhexachlorid in Toluol und darauf 1 ml (0,06 mMol) einer 0,06 Mol/l-Lösung von Triäthylaluminium in Toluol in die Ampulle gegeben und das resultierende Gemisch bei Raumtemperatur 15 min zur Reaktion gebracht. Im Anschluß daran wurde dieselbe Behandlung wie in Beispiel 1 durchgeführt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit denen, die unter Verwendung eines erfindungsgemäßen Katalysators

erhalten wurden, wird deutlich, daß der erfindungsgemäße Katalysator gegenüber dem dem Stand der Technik entsprechenden herkömmlichen Katalysator weitaus überlegene Eigenschaften aufweist.

Vergleichsbeispiel 2

Zum Vergleich des erfindungsgemäßen Katalysators mit dem der DT-OS 2 231 995 wurde ein mit Äthanol versetzter Katalysator durch Wiederholung des Verfahrens von Beispiel 1 getestet, mit dem Unterschied, daß die Lösung von Aceton in Toluol durch 0,2 ml (0,02 mMol) einer 0,1 Mol/l-Lösung von Äthanol ersetzt war. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 3

Vergleichsbeispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß Toluol (Lösungsmittel) durch 20 ml Monochlorbenzol als Lösungsmittel ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 4

Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde mit dem Unterschied wiederholt, daß Toluol (Lösungsmittel) durch 20 ml n-Heptan ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 5

Das Verfahren von Vergleichsbeispiel 1 wurde mit dem

Unterschied wiederholt, daß Toluol (Lösungsmittel) durch 20 ml Äthylacetat ersetzt wurde. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 2 aufgeführt.

Vergleichsbeispiel 6

Zum Vergleich des erfindungsgemäßen Katalysators mit einem dem Stand der Technik entsprechenden herkömmlichen Katalysator wurde das Verfahren von Beispiel 17 ohne Zugabe der Lösung von Aceton in Toluol wiederholt. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 3 aufgeführt. Ein Vergleich dieser Ergebnisse mit den unter Verwendung des erfindungsgemäßen Katalysators erhaltenen Ergebnisse zeigt deutlich, daß der erfindungsgemäße Katalysator weitaus bessere Eigenschaften als herkömmliche Katalysatoren aufweist.

Vergleichsbeispiel 7

Das Verfahren von Beispiel 30 wurde ohne Zugabe der Lösung von Aceton in Toluol wiederholt. Die Menge des so erhaltenen Polymeren betrug 0,48 g, die Ausbeute 24 %.

TABELLE 1

Polymerisation von Methyl-5-norbornen-2-carboxylat
mit einem $(WCl_6 - \alpha)$ + $Al(C_2H_5)_3$ -Katalysator

Beispiel Nr.	α		Erhaltene Menge Polymer (g)	Ausbeu- te (%)	$\eta_{sp/c}$ in Toluol bei 30 °C
	Art	α/WCl_6 Molver- hältnis			
1	Aceton	1,0	2,58	81	3,07
2	Aceton	0,25	2,84	89	-
3	Aceton	3,0	2,74	86	-
4	Aceton	5,0	2,99	93	-
5	Diacetyl	1,0	2,89	90	2,70
6	Acetylaceton	1,0	1,49	47	2,72
7	Acetonylacetone	1,0	2,81	88	3,62
8	Benzophenon	1,0	1,63	51	2,49
9	Methylvinylketon	1,0	2,90	91	3,04
10	Cyclohexanon	1,0	3,06	96	3,01
11	Benzaldehyd	1,0	2,75	86	2,18
12	Acrolein	1,0	2,97	93	2,91
13	n-Butyraldehyd	1,0	2,74	86	2,98
Vergleichs- beispiel 1	nichts	-	0,56	17,0	1,93
Vergleichs- beispiel 2	Athanol	1,0	0,91	28,0	3,38

TABELLE 2

Polymerisation von Methyl-5-norbornen-2-carboxylat
 (Einfluß der Katalysatorkomponente (C) (α)):

Beispiel Nr.	Lösungs- mittel	α		Erhalte- ne Menge Polymer (g)	Aus- beu- te (%)	$\eta_{sp/c}$ in Toluol bei 30 °C
		Art	α/WCl_6 Molver- hältnis			
14	Chlorbenzol	Aceton	1,0	2,82	88	2,86
Vergleichs- beispiel 3	"	Nichts	-	1,32	41	2,69
15	n-Heptan	Aceton	1,0	2,05	64	3,93
Vergleichs- beispiel 4	"	Nichts	-	0,11	3	2,72
16	Äthylacetat	Aceton	1,0	1,54	48	3,21
Vergleichs- beispiel 5	"	Nichts	-	0,30	9	2,83

244681

- 30 -

TABELLE 3

Polymerisation von 5-Narbenen-2-nitril
 mit einem $(WCl_6 + \alpha) + AlCl \cdot C_4H_9$ -Katalysator:

Beispiel Nr.	α		Erhaltene Menge Polymer (g)	Aus- beute (%)
	Art	α/WCl_6 Molver- hältnis		
17	Aceton	1,5	2,51	100
18	n-Butyraldehyd	1,5	2,36	94
19	n-Butyraldehyd	6	2,46	98
20	Methylisopropyl- keton	1,5	2,50	100
21	Acetonylacetone	0,5	1,98	79
22	Benzalacetone	1,5	1,57	61
23	Cyclohexanon	1,5	2,39	96
24	Diacetyl	1,5	1,58	63
25	Cinnamaldehyd	1,5	2,06	82
26	Benzaldehyd	1,5	2,22	89
27	o-Phthalaldehyd	1,5	2,00	80
28	Acrolein	1,5	0,88	35
Vergleichs- beispiel 6	nichts	-	0,55	22

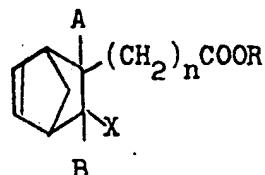
509813/1032

Patentansprüche

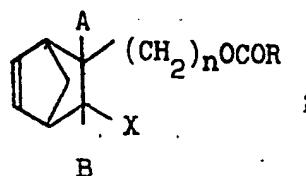
1. Verfahren zur Herstellung von Polymeren oder Copolymeren von Norbornen-Derivaten, dadurch gekennzeichnet, daß man mindestens ein Norbornen-Derivat mit mindestens einer polaren, unter den Estergruppen, Nitrilgruppen, Amidgruppen, Imidgruppen, Carbonsäureanhydridgruppen und Halogenen ausgewählten polaren Gruppe oder ein Gemisch aus dem Norbornen-Derivat und mindestens einem Cycloolefin mit einem Katalysator zusammenbringt, der (A) mindestens eine W-, Mo-, Re- oder Ta-Verbindung, (B) mindestens eine organometallische Verbindung eines Elements der Gruppen IA, IIA, IIB oder IIIA des Deming-Perioden-Systems sowie (C) mindestens eine Verbindung mit Carbonylgruppen enthält.

2. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zu mindest ein aus den folgenden Gruppen von Verbindungen ausgewähltes Norbornen-Derivat:

Ester der Formeln



und



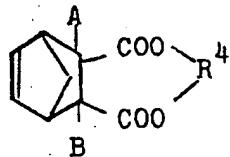
darin bedeuten:

R eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 20 C-Atomen;
X H, $-(CH_2)_m-COOR^1$, $-(CH_2)_mOCOR^1$, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen, $-(CH_2)_m-CN$, $-(CH_2)_mCONR^2R^3$ oder ein Halogen, wobei R^1 eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 20 C-Ato-

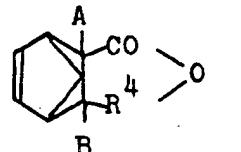
men, R^2 und R^3 unabhängig H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen sowie n eine ganze Zahl von 0 - 10 bedeuten;

A und B sind unabhängig H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen;
n ist dabei eine ganze Zahl von 0 - 10;

tricyclische Verbindungen der Formeln



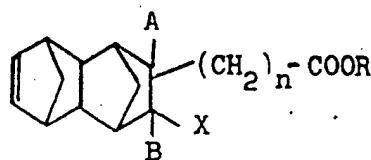
und



darin bedeuten:

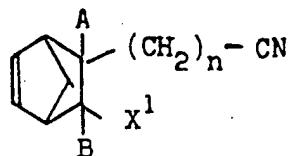
A und B dasselbe wie oben definiert;
 R^4 eine Alkylengruppe mit 1 - 10 C-Atomen;

tetracyclische Verbindungen der Formel



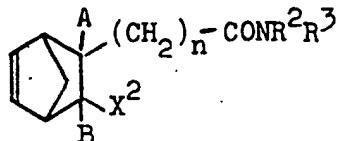
worin A, B, R, X und n dieselbe Bedeutung besitzen wie zuvor definiert;

Nitrile der Formel



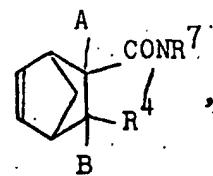
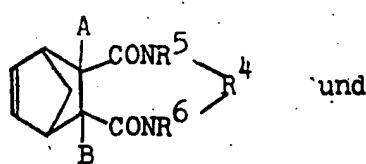
worin A, B und n dieselbe Bedeutung besitzen wie oben definiert und $X^1 - (CH_2)_m CN$, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen, $-(CH_2)_m CONR^2R^3$ oder ein Halogen bedeuten, wobei R^2 , R^3 und m die oben definierte Bedeutung haben;

Amide der Formel



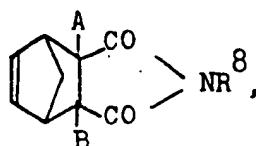
worin A, B, R^2 , R^3 und n dieselbe Bedeutung besitzen wie zuvor definiert und $X^2 H, -(CH_2)_m CONR^2R^3$, wobei R^2 , R^3 und m dieselbe Bedeutung besitzen wie oben definiert, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen oder ein Halogen bedeutet;

tricyclische Amide der Formeln



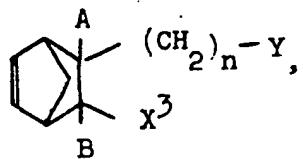
worin A, B und R^4 dieselbe Bedeutung besitzen wie oben definiert und R^5 , R^6 und R^7 unabhängig H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen bedeuten;

Imide der Formel



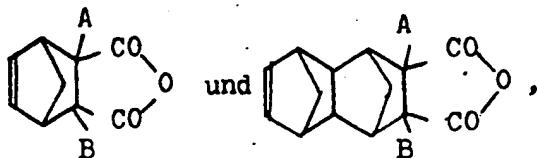
worin A und B dieselbe Bedeutung besitzen wie oben definiert und R^8 H oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen bedeutet;

Halogenide der Formel



worin A, B und n dieselbe Bedeutung besitzen wie oben definiert, Y Halogen, X^3 H, $-(CH_2)_mY^1$ oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen bedeuten, wobei Y^1 ein Halogen und m dieselbe Bedeutung besitzt wie oben definiert, sowie

Carbonsäureanhydride der Formeln



worin A und B unabhängig H, eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen oder $-(CH_2)_nY^2$ bedeuten, wobei Y^2 ein Halogen,

eine Estergruppe, eine Nitrilgruppe oder eine Amidgruppe und n eine ganze Zahl von 0 - 10 bedeuten.

3. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zu mindest einen aus folgenden Verbindungen ausgewählten Ester als Norbornen-Derivat: Methyl-5-norbornen-2-carboxylat, Äthyl-5-norbornen-2-carboxylat, Butyl-5-norbornen-2-carboxylat, Octyl-5-norbornen-2-carboxylat, Lauryl-5-norbornen-2-carboxylat, Oleyl-5-norbornen-2-carboxylat, Phenyl-5-norbornen-2-carboxylat, Äthyl-2-methyl-5-norbornen-2-carboxylat, Äthyl-3-phenyl-5-norbornen-2-carboxylat, Äthyl-3,3-dimethyl-5-norbornen-2-carboxylat, Cyclohexyl-5-norbornen-2-carboxylat, Allyl-5-norbornen-2-carboxylat, Dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat, Allylätethyl-5-norbornen-2,3-dicarboxylat, 5-norbornen-2-yl-acetat, 2-Methyl-5-norbornen-2-yl-acetat und 5-norbornen-2-yl-propionat.

4. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zu mindest ein aus folgenden Verbindungen ausgewähltes Nitril als Norbornen-Derivat: Norbornen-2-nitril, 2-Methyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Methyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Phenyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Äthyl-5-norbornen-2-nitril, 3-Butyl-5-norbornen-2-nitril, 2,3-Dimethyl-5-norbornen-2-nitril, 3,3-Dimethyl-5-norbornen-2-nitril, 5-Norbornen-2,3-dinitril und 2-Methyl-5-norbornen-2,3-dinitril.

5. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zu mindest ein aus folgenden Verbindungen ausgewähltes Amid als Norbornen-Derivat: 5-Norbornen-2-carbonsäure-amid, N-Methyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Dimethyl-

5-norbornen-2-carbonsäureamid, N-Phenyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Dicyclohexyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Dimethyl-2-methyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, N,N-Diethyl-3-phenyl-5-norbornen-2-carbonsäureamid, 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäurediamid, N,N,N',N'-Tetramethyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäurediamid, 4,7-Dimethyl-4,7-diaza-tricyclo [8.2.1.0^{2,9}] tridec-11-en-3,8-dion sowie 4-Methyl-4-azatricyclo [6.2.1.0^{2,7}] undec-9-en-3-on.

6. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zumindest ein aus folgenden Verbindungen ausgewähltes Imid als Norbornen-Derivat: 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Aethyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-n-Propyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Octyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Cyclohexyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid, N-Phenyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid und N-Hexyl-2-methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureimid.

7. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zumindest ein unter den Verbindungen 5-Chlor-2-norbornen, 5-Methyl-5-chlor-2-norbornen, 6-Methyl-5-chlor-2-norbornen sowie 5-Brom-2-norbornen ausgewähltes Halogenid als Norbornen-Derivat.

8. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch zumindest ein aus folgenden Verbindungen ausgewähltes Carbonsäureanhydrid als Norbornen-Derivat: 5-Norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Methyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Aethyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-n-Butyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-n-Octyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid,

- 36a -

2,3-Dimethyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid,
2-Methyl-3-Äthyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid,
2-Chlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2,3-Di-
chlor-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-Methoxy-
carbonyl-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid, 2-(Methoxy-
carbonylmethyl)-5-norbornen-2,3-dicarbonsäureanhydrid so-
wie 1,4,5,8-Dimethano-1,2,3,4,4a,5,8,8a-octahydronaphthalin-
2,3-dicarbonsäureanhydrid.

9. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch ein
aus folgenden Verbindungen ausgewähltes Cycloolefin:
Cyclobuten, Cyclopenten, Cycloocten, 1,5-Cyclooctadien,
1,5,9-Cyclododecatrien, Norbornen, 5-Methyl-norbornen,
5-Phenylnorbornen, Dicyclopentadien, Dihydrodicyclopentadien
und Norbornadien.

10. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch
Methyl-5-norbornen-2-carboxylat als Norbornen-Derivat.

11. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine
der folgenden Verbindungen als Komponente (A): Halogenide,
Oxyhalogenide, Alkoxyhalogenide, Alkoxide, Carboxylate,
Acetylacetone, Oxyacetylacetone, Carbonylkomplexe,
Acetonitrilkomplexe und Hydridkomplexe von W, Mo, Re und
Ta sowie Derivate davon.

12. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine
der folgenden Verbindungen als Komponente (A): WCl_6 , WCl_5 ,
 WCl_4 , WBr_6 , WF_6 , WJ_6 , $MoCl_5$, $MoCl_4$, $MoCl_3$, $ReCl_5$, $WoCl_4$,
 $MoOCl_3$, $ReOCl_3$, $ReOBr_3$, $W(OPh)_6$, $WCl_2(OPh)_4$, $Mo(OC_2H_5)_2Cl_3$,
 $Mo(OC_2H_5)_5$, $MoO_2(acac)_2$, $W(OCOR)_3$, $W(CO)_6$, $Mo(CO)_6$,
 $Re_2(CO)_{10}$, $ReOBr_3 \cdot PPh_3$, $WCl_5 \cdot PPh_3$, $WCl_6 \cdot C_5H_5N$, $W(CO)_5 \cdot PPh_3$,

505 873 - 1032

COPY

ORIGINAL INSPECTED

$W(CO)_3(CH_3CN)_3$, $TaCl_5$ und $TaBr_5$, wobei Ph Phenyl, acac Acetylacetonat und R eine Kohlenwasserstoffgruppe bedeuten.

13. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Halogenide oder Alkoxyhalogenide von W und Mo als Komponente (A).

14. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine der folgenden Verbindungen als Komponente (B): $n-C_4H_9Li$, $n-C_5H_{11}Na$, C_5H_5Na , CH_3MgJ , C_2H_5MgBr , CH_3MgBr , $n-C_3H_7MgCl$, $t-C_4H_9MgCl$, $CH_2=CH-CH_2MgCl$, $(C_2H_5)_2Zn$, $(C_2H_5)_2Cd$, $CaZn(C_2H_5)_4$, $(CH_3)_3B$, $(C_2H_5)_3B$, $(n-C_4H_9)_3B$, $(CH_3)_3Al$, $(C_2H_5)_3Al$, $(C_2H_5)_3Al \cdot O(C_2H_5)_2$, $(C_2H_5)_2AlCl$, $C_2H_5AlCl_2$, $(C_2H_5)_2AlH$, $(iso-C_4H_9)_2AlH$, $(C_2H_5)_2AlOC_2H_5$, $(iso-C_4H_9)_3Al$, $(C_2H_5)_3Al_2Cl_3$, $(n-C_6H_{13})_3Al$ und $(n-C_8H_{17})_3Al$.

15. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch organometallische Verbindungen von Al, Mg oder Zn als Komponente (B).

16. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch organometallische Verbindungen des Al als Komponente (B).

17. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Ketone oder Aldehyde als Komponente (C).

18. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Monoketone, Diketone, ungesättigte Ketone und cyclische Ketone als Komponente (C).

19. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch eine der folgenden Verbindungen als Komponente (C): Aceton, Methyl-

509813/1032

COPY

Methylketon, Acetophenon, Benzophenon, Diacetyl, Acetylacetone, Acetonylacetone, Methylvinylketone, Hexen-1-on-5 und Cyclohexanon.

21. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch aliphatische Aldehyde, aromatische Aldehyde oder ungesättigte Aldehyde als Komponente (C).
22. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Formaldehyd, Acetaldehyd, n-Butyraldehyd, sec-Butyraldehyd, tert.-Butyraldehyd, Benzaldehyd, Acrolein oder Cinnamaldehyd als Komponente (C).
23. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch einen Mengenanteil an Komponente (B) von 1 - 10 Mol pro Mol Komponente (A) und einen Mengenanteil an Komponente (C) von 0,01 - 40 Mol pro Mol Komponente (A).
24. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Zusammenbringen des Norbornen-Derivats mit dem Katalysator in einer Menge, die 0,02 - 100 mMol der Komponente (A) pro Mol des Monomeren entspricht.
25. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Zusammenbringen des Norbornen-Derivats mit dem Katalysator in einem Temperaturbereich von - 30 °C bis + 200 °C.
26. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Zusammenbringen des Norbornen-Derivats mit dem Katalysator in Gegenwart eines Lösungsmittels.
27. Verfahren nach Anspruch 26, gekennzeichnet durch zumindest einen Kohlenwasserstoff, einen halogenierten Kohlenwasserstoff, einen Äther oder einen Ester als Lösungsmittel.

509813 / 1032

COPY

28. Verfahren nach Anspruch 26, gekennzeichnet durch zumindest ein aus folgenden Verbindungen ausgewähltes Lösungsmittel: Hexan, Heptan, Benzol, Toluol, Chloroform, 1,2-Dichloräthan, Chlorbenzol, Diäthyläther, Di-butyläther, Diphenyläther, Tetrahydrofuran, Äthylacetat und Methylpropionat.

29. Verfahren nach Anspruch 26, gekennzeichnet durch eine Konzentration des Norbornen-Derivats von mindestens 0,1 Gew.-%.

30. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Zusammenbringen des Norbornen-Derivats mit dem Katalysator in einer inerten Atmosphäre.

31. Verfahren nach Anspruch 30, gekennzeichnet durch Stickstoff, Helium oder Argon als Inertatmosphäre.

32. Verfahren nach Anspruch 1, gekennzeichnet durch Zusammenbringen des Norbornen-Derivats oder des Gemisches mit dem Katalysator in Gegenwart eines molekulargewichtsregulierenden Stoffes.

33. Verfahren nach Anspruch 32, gekennzeichnet durch einen Kohlenwasserstoff mit mindestens einer Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindung oder -Dreifachbindung im Molekül als molekulargewichtsregulierenden Stoff.

34. Verfahren nach Anspruch 32, gekennzeichnet durch eine polare Allylverbindung der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}^{\text{I}}\text{CR}^{\text{II}}\text{R}^{\text{III}}\text{X}$ oder $(\text{CH}=\text{CR}^{\text{I}}\text{CR}^{\text{II}}\text{R}^{\text{III}})^{\text{Y}}$ als molekulargewichtsregulierenden Stoff, wobei R^{I} , R^{II} und R^{III} unabhängig Wasserstoff oder eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 - 10 C-Atomen, X ein Halogenatom oder eine OR^{a} , $-\text{OCR}^{\text{b}}$ oder $-\text{NR}^{\text{c}}\text{R}^{\text{d}}$ -Gruppe bedeuten, in denen R^{a} , R^{b} , R^{c} und R^{d} unabhängig Wasserstoff oder eine gesättigte oder ungesättigte Kohlenwasserstoff-

509813/1032

COPY

2444681

- 40 -

gruppe mit 1 - 20 C-Atomen, Y einen mehrbasigen Säurerest
und n die Basizität der mehrbasigen Säure bedeuten.

509813/1032

COPY

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- BLACK BORDERS**
- IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- FADED TEXT OR DRAWING**
- BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- SKEWED/SLANTED IMAGES**
- COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- GRAY SCALE DOCUMENTS**
- LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.